

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 81810420.0

(51) Int. Cl.³: **C 08 G 12/02**

B 01 J 20/22, C 02 F 1/28

(22) Anmeldetag: 22.10.81

(30) Priorität: 28.10.80 CH 8016/80

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
05.05.82 Patentblatt 82/18

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE FR GB IT LI NL SE

(71) Anmelder: CIBA-GEIGY AG
Patentabteilung Postfach
CH-4002 Basel(CH)

(72) Erfinder: Haase, Jaroslav
Helvetierstrasse 15
CH-4125 Riehen(CH)

(72) Erfinder: Palmberg, Roger, Dr.
Ochsengasse 12
CH-4123 Allschwil(CH)

(54) Kationisches Adsorptionsmittel, Verfahren zu seiner Herstellung und seine Verwendung zur Entfernung von anionischen Stoffen aus wässrigen Lösungen.

(57) Ein kationisches Adsorptionsmittel, welches durch Umsetzung einer

(a) Aminoverbindung, die mindestens eine Aminogruppe und mindestens eine gegebenenfalls methylierte Carbamid- oder Thiocarbamidgruppe aufweist, oder deren Salz

mit einem

(b) aminogruppenfreien Aminoplast-Vorkondensat hergestellt wird.

Das neue Adsorptionsmittel eignet sich insbesondere zur Entfernung von anionischen Stoffen, wie Säurefarbstoffe oder Reaktivfarbstoffe, aus wässrigen Lösungen insbesondere aus Abwässern.

EP 0 051 044 A2

CIBA-GEIGY AG

Basel (Schweiz)

1-13122 /+

Kationisches Adsorptionsmittel, Verfahren zu seiner Herstellung und seine Verwendung zur Entfernung von anionischen Stoffen aus wässrigen Lösungen

Die vorliegende Erfindung betrifft ein kationisches Adsorptionsmittel, das geeignet ist, anionische Stoffe aus wässrigen Lösungen, insbesondere aus Abwässern, wie z.B. Filtraten, Restflotten von Bleich- oder Färbeverfahren, Spül- und Waschwässern, zu entfernen.

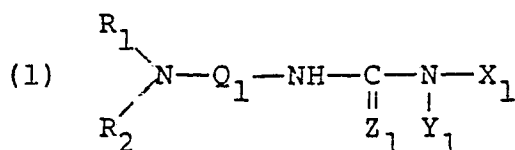
Das neue Adsorptionsmittel ist dadurch gekennzeichnet, dass es durch Umsetzung einer

- (a) Aminoverbindung, die mindestens eine Aminogruppe und mindestens eine gegebenenfalls methylierte Carbamid- oder Thiocarbamidgruppe aufweist oder deren Salz mit einem
- (b) aminogruppenfreien Aminoplast-Vorkondensat erhältlich ist.

Die methylierten Carbamid- oder Thiocarbamidgruppen der Komponente (a) können in verätheter oder vorzugsweise in unverätheter Form vorliegen.

Bei der Komponente (b) handelt es sich um Amidgruppen enthaltende, jedoch keine basischen Aminogruppen aufweisende Verbindungen. Die Komponenten (a) und (b) enthalten zusammen zweckmässigerweise mindestens zwei gegebenenfalls verätherte N-Methylolgruppen.

Besonders vorteilhaft ist es, wenn die Adsorptionsmittel mit Aminoverbindungen (a) hergestellt werden, die der Formel

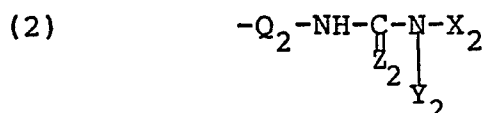


entsprechen,

- 2 -

oder deren Salze, worin

R_1 und R_2 unabhängig voneinander gegebenenfalls durch Halogen, Hydroxyl, Niederalkoxy oder Cyano substituiertes Niederalkyl, Cycloalkyl, Benzyl oder die Gruppe der Formel



oder

R_1 und R_2 zusammen mit dem sie verbindenden Stickstoffatom einen fünf- oder sechsgliedrigen heterocyclischen Rest, vorzugsweise Pyrrolidino, Piperidino, Morpholino, Piperazino oder N-Niederalkylpiperazino,

Q_1 und Q_2 unabhängig voneinander Alkylen mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen und Q_2 auch Methylen,

X_1 und X_2 unabhängig voneinander Wasserstoff oder $-CH_2OT_1$,

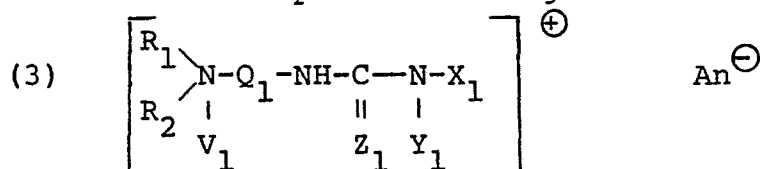
Y_1 und Y_2 unabhängig voneinander Wasserstoff, Niederalkyl oder $-CH_2OT_2$,

Z_1 und Z_2 unabhängig voneinander Sauerstoff oder Schwefel und

T_1 und T_2 unabhängig voneinander Wasserstoff oder Niederalkyl bedeuten.

Die N-Methylolcarbamide können als freie Basen, als Säuresalze oder vorzugsweise als quaternäre Ammoniumsalze vorliegen. Als salzbildende Säuren kommen organische oder vor allem anorganische Säuren in Betracht, z.B. Ameisensäure, Essigsäure, Schwefelsäure oder vor allem Salzsäure.

Die Salze entsprechen vorzugsweise der Formel



worin

V_1 Wasserstoff, gegebenenfalls durch Hydroxyl, Halogen, Cyano, Carbamoyl oder Niederalkoxy substituiertes Niederalkyl oder Benzyl, oder

R_1 , R_2 und V_1 zusammen mit dem sie verbindenden Stickstoff

einen gegebenenfalls durch Niederalkyl substituierten Pyridinring, und

An[⊖] das Anion einer organischen oder anorganischen Säure bedeuten und R₁, R₂, Q₁, Z₁, Y₁ und X₁ die angegebene Bedeutung haben.

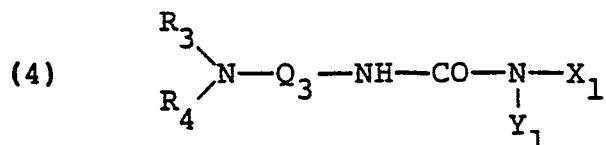
Dabei sind Verbindungen der Formeln (1) und (3), worin die Substituentenpaare (R₁ und R₂), (T₁ und T₂), (Z₁ und Z₂), (Y₁ und Y₂) und (X₁ und X₂) unabhängig voneinander identisch sind, bevorzugt. Hierzu sind Z₁ und Z₂ vorzugsweise Sauerstoff und X₁ und X₂ sind besonders -CH₂OH. Bei den Verbindungen der Formel (1) sind R₁ und R₂ vorzugsweise beide Niederalkyl oder bilden zusammen mit dem sie verbindenden Stickstoffatom einen fünf- oder sechsgliedrigen, gesättigten, heterocyclischen Rest. Bei den Verbindungen der Formel (3) sind R₁, R₂ und V₁ vorzugsweise alle Niederalkyl.

Die unmethylierten basischen Carbamide oder Thiocarbamide gemäss der Komponente (a) können durch Umsetzung einer entsprechenden N-substituierten Diaminoverbindung, z.B. 3-Dimethylaminopropylamin, mit einer Harnstoff- oder Thioharnstoffverbindung unter Abspaltung von Ammoniak erhalten werden. Die Additionssalze können unter Zugabe einer anorganischen oder organischen Säure zu den freien Aminen erhalten werden.

Die Herstellung der quaternären Salze erfolgt auf übliche Weise durch Umsetzung der basischen Carbamide oder Thiocarbamide mit geeigneten Quaternierungsmitteln. Geeignete Quaternierungsmittel sind z.B. C₁-C₄-Alkylhalogenide, wie Methyljodid, Methylchlorid, Aethylbromid oder Aethylchlorid. Die-(C₁-C₄-alkyl-)sulfate, wie Dimethylsulfat oder Diäthylsulfat; Halogencarbonsäureamide, wie Chloracetamid; Halogenalkylnitrile, wie Chloracetonitril; Benzylhalogenide, wie Benzylchlorid und Ester von Sulfonsäuren der Benzolreihe, z.B. die C₁-C₄-Alkylester, wie die Methyl-, Aethyl-, Propylester der Benzolsulfonsäure, p-Methylbenzolsulfonsäure oder p-Chlorbenzolsulfonsäure.

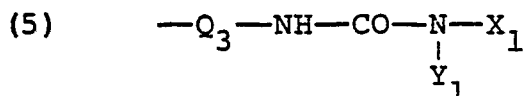
Die erhaltenen basischen Carbamide oder Thiocarbamide werden vorzugsweise durch Umsetzung mit Formaldehyd oder einer Formaldehyd abgebenden Verbindung, zweckmässig bei Temperaturen von 0 bis 100°C, vorzugsweise 20 bis 90°C methyloliert und gegebenenfalls die erhaltenen Methyloolverbindungen mit einem C₁-C₄-Alkanol, wie z.B. Methanol oder Aethanol, vorzugsweise in Gegenwart einer Säure, wie z.B. Salzsäure oder Phosphorsäure veräthert. Als Formaldehydspender eignen sich vor allem Trioxan, Paraformaldehyd oder Hexamethylentetramin. Die Methylolierung wird gegebenenfalls in Gegenwart eines basischen Katalysators wie Natriumhydroxyd, Natriummethylat oder MgO durchgeführt.

Besonders bevorzugt sind als Komponente (a) Aminoverbindungen, die der Formel



entsprechen oder deren Salze, worin

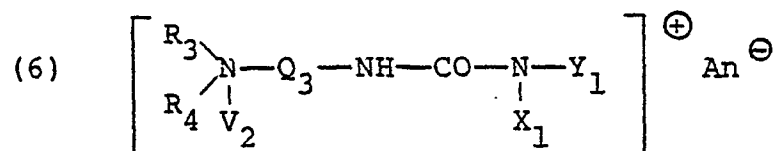
R₃ und R₄ unabhängig voneinander Niederalkyl, Benzyl oder die Gruppe der Formel



oder R₃ und R₄ zusammen mit dem sie verbindenden Stickstoffatom einen fünf- oder sechsgliedrigen heterocyclischen Rest und Q₃ C₂-C₃-Alkylen bedeuten und X₁ und Y₁ die angegebene Bedeutung haben.

Dabei sind Aminoverbindungen der Formel (4), die nur eine einzige Gruppierung der Formel (5) aufweisen, noch bevorzugter. Hierzu sind R₃ und R₄ vorzugsweise Niederalkyl, Y₁ ist besonders Wasserstoff oder -CH₂OH und X₁ ist vorzugsweise -CH₂OH.

Unter den quaternären Ammoniumsalzen der Formel (3) sind die quaternären Ammoniumsalze der Formel

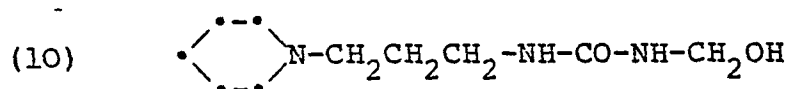
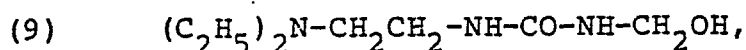
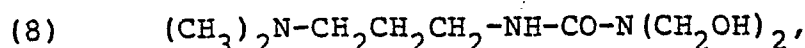
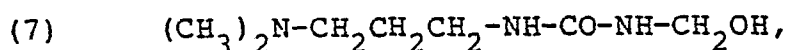


worin R_3 , R_4 und V_2 je Niederalkyl bedeuten und Q_3 , X_1 , Y_1 und An^{\ominus} die angegebene Bedeutung haben, besonders bevorzugt.

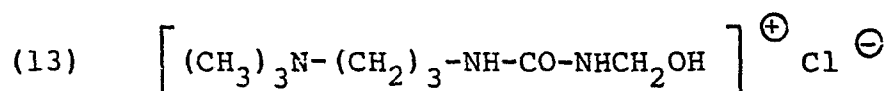
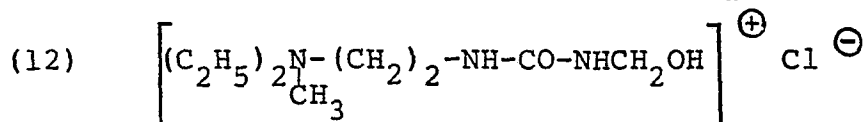
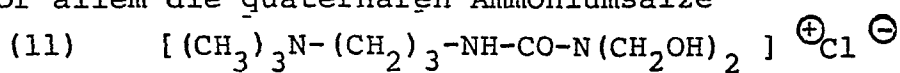
Niederalkyl und Niederalkoxy stellen bei der Definition der Reste der neuen Verbindungen in der Regel solche Gruppen oder Gruppenbestandteile dar, die 1 bis 5, insbesondere 1 bis 3 Kohlenstoffatome aufweisen, wie z.B. Methyl, Aethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sek.-Butyl oder Amyl bzw. Methoxy, Aethoxy oder Isopropoxy.

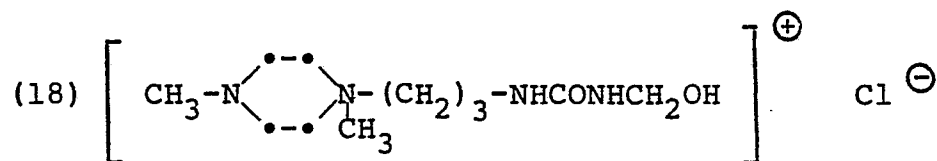
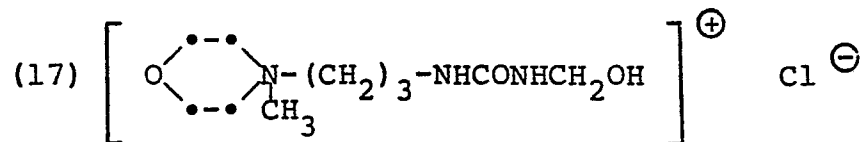
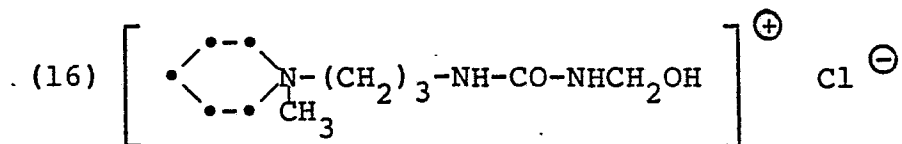
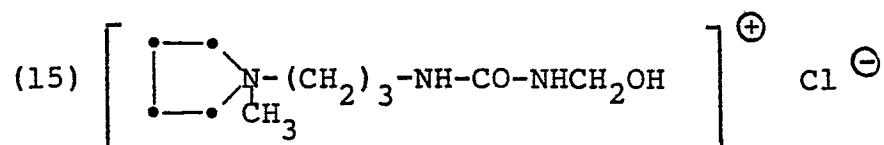
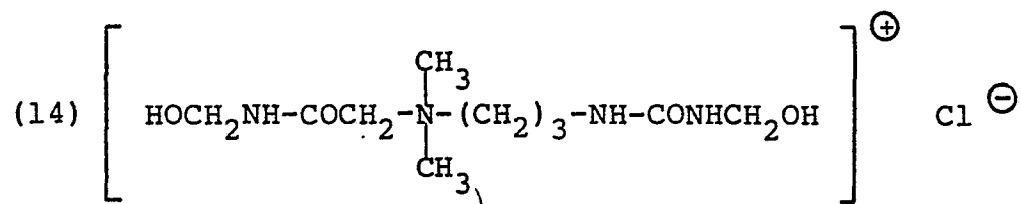
Halogen in Verbindung mit sämtlichen Substituenten bedeutet beispielsweise Fluor, Brom oder vorzugsweise Chlor.

Als besonders interessante Komponenten (a) haben sich basische N-Methylolcarbamide der Formeln



und vor allem die quaternären Ammoniumsalze





erwiesen.

Als Komponente (b) kommen Additionsprodukte von Formaldehyd an methylolierbare Amidverbindungen, die keine basischen Aminogruppen aufweisen, wie z.B. Harnstoffe, Thioharnstoffe und Amino-1,3,5-triazine, in Frage.

Geeignete Harnstoff- und Thioharnstoffverbindungen sind Harnstoff, Thioharnstoff, substituierte Harnstoffe wie Alkyl- oder Arylharnstoffe, Alkylenharnstoffe und -diharnstoffe wie

Aethylenharnstoff, Propylenharnstoff, Dihydroxyäthylenharnstoff, Hydroxypropylenharnstoff und Acetylendiarnstoff, ferner Dicyandiamid, Dicyandiamidin, Urone und Hexahydropyrimidone.

Als Amino-1,3,5-triazine seien z.B. genannt: Melamin, N-substituierte Melamine wie z.B. N-Methyl-, N-Aethyl-, N-Propyl- und N-Butyl-melamin, Triazone, Ammelin, Guanamine wie z.B. Benzoguanamin, Acetoguanamin, Diguanamine sowie Guanidine.

Als Aminoplast-Vorkondensate eignen sich sowohl vorwiegend monomolekulare Verbindungen als auch höher vorkondensierte Produkte.

Wertvolle Produkte liefern im allgemeinen sowohl vollständig als auch nur teilweise methylierte Produkte, die gegebenenfalls auch veräthert sein können.

Bevorzugt werden die Methylolverbindungen der genannten Harnstoffe und Amino-1,3,5-triazine. Unter diesen Verbindungen sind vor allem N-Methylolharnstoffe und N-Methylolmelamine besonders hervorzuheben. Auch Teiläther derartiger Methylolverbindungen wie z.B. mit Alkanolen von 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, wie Methanol, Aethanol, n-Propanol oder n-Butanol können verwendet werden.

Als spezifische Aminoplast-Vorkondensate (b) seien erwähnt:

N-Methylolharnstoff,
N,N'-Dimethylolharnstoff,
N,N'-Dimethylolharnstoff-dimethyläther,
N,N'-Tetramethylolacetylendiarnstoff,
N,N'-Dimethyloläthylenharnstoff,
N,N'-Dimethylolpropylenharnstoff,
4,5-Dihydroxy-N,N'-dimethyloläthylenharnstoff,

N,N'-Dimethylol-5-hydroxypropylenharnstoff,
4-Methoxy-5,5-dimethyl-N,N'-dimethylolpropylenharnstoff,
N,N'-Dimethylol-5-oxapropylenharnstoff,
N,N'-Dimethylol-thioharnstoff,
4,5-Dihydroxy-N,N'-dimethyloläthylenharnstoffdimethyl-
äther,
N,N'-Dimethylol-5-oxapropylenharnstoff-dimethyläther,
Dimethylolmelamin, Trimethylolmelamin, Tetramethylol-
melamin, Hexamethylolmelamin, Hexamethylolmelaminpenta-
methyläther, Pentamethylolmelamin-di- oder -tris-methyl-
äther, Hexamethylolmelaminhexamethyläther oder -hexa-
äthyläther.

Darunter sind N-Methylolharnstoff, N,N'-Dimethylolharnstoff, Tris- bis Hexamethylolmelamine besonders bevorzugt.

Es können auch Gemische dieser methylolierten Harnstoff- und Melaminverbindungen verwendet werden.

Die Herstellung der neuen kationischen Adsorptionsmittel erfolgt durch Umsetzen einer

- (a) Aminoverbindung, die mindestens eine Aminogruppe und mindestens eine gegebenenfalls methylolierte Carbamid- oder Thiocarbamidgruppe aufweist, oder deren Salze mit einem
- (b) aminogruppenfreien Aminoplast-Vorkondensat oder dessen Bildungsgemisch.

Die Umsetzung erfolgt vorzugsweise in einem wässrigen sauren Medium, z.B. bei einem pH-Wert von 2 bis 6 und vorteilhafterweise bei einer Temperatur von 20 bis 200°C, vorzugsweise 50 bis 180°C und insbesondere 60 bis 120°C. Vorzugsweise wird ein Katalysator verwendet.

Bevorzugte Katalysatoren sind anorganische und/oder organische Säuren oder deren Anhydride oder Salze, z.B. schweflige Säure, Schwefelsäure, Sulfaminsäure, Phosphorsäure, Salzsäure, Chloressigsäure, Maleinsäure oder deren Anhydrid, ferner

Ammoniumchlorid, Ammoniumnitrat, Ammoniumphosphat, Ammoniumacetat oder Aluminiumsulfat. Besonders bevorzugt ist Sulfaminsäure.

Vorteilhafterweise ist das erfindungsgemässe Adsorptionsmittel aus

1 Mol der Komponente (a) und
0,5 bis 10 Mol, vorzugsweise 1,5 bis 3,5 Mol
der Komponente (b)

aufgebaut.

Der gesamte Stickstoffgehalt, welcher auch den Amidstickstoff umfasst, beträgt in der Regel mindestens 10 Gew.%, vorzugsweise 15 bis 40 Gew.%.

Das erfindungsgemässe Adsorptionsmittel eignet sich vor allem zur Entfernung von anionischen Stoffen aus wässrigen Lösungen, insbesondere aus Abwässern, wobei die Leistungsfähigkeit des neuen Adsorptionsmittels bedeutend höher ist als diejenige, die mit den herkömmlichen Adsorptionsmitteln erreicht wird. Insbesondere zeichnen sich die neuen Adsorptionsmittel gegenüber den bekannten Mitteln wie z.B. Aktivkohle, durch hohe Aufnahmefähigkeit für in Wasser gelöste oder dispergierte, besonders anionische Stoffe aus.

Gegenstand vorliegender Erfindung ist demnach auch ein Verfahren zur Entfernung von anionischen Stoffen aus wässrigen Lösungen, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass man die wässrigen Lösungen mit den erfindungsgemässen kationischen Adsorptionsmitteln in Kontakt bringt.

Dieses Verfahren eignet sich vor allem zur Reinigung von wässrigen Flotten, welche organische anionische Stoffe bzw. deren Gemische enthalten. Insbesondere lassen sich anionische Farbstoffe, Aufheller, Färberei- oder Textilhilfsmittel, Tenside, Gerbstoffe und Mischungen davon sowie auch Huminsäuren in befriedigendem Ausmass den Abwässern entziehen. Erfindungsgemäss können Abwässer, welche Mischungen von anionischen

Farbstoffen mit anionischen Hilfsmitteln enthalten, erfolgreich gereinigt werden.

Dank der grossen Anwendungsbreite des neuen Adsorptionsmittels ist es möglich, eine heute immer dringender geforderte Einsparung von Frischwasser durch teilweise bis vollständige Rezirkulation von anfallenden Rest- oder Abfallflotten zu erreichen. Dabei handelt es sich unabhängig von den apparativen Einrichtungen vor allem um die im Zusammenhang mit Färbe-, Bleich-, Wasch- und Gerbeprozessen anfallenden Abwässer der Farbstoff-, Faser-, Textil-, Zellstoff-, Papier- und Lederindustrie. Diese können z.B. im Falle einer Färberei aus den üblichen Färbeapparaturen, wie sie für die Färbung von losem Fasermaterial, von Kammzug, von Garn und Geweben bzw. Gewirken verwendet werden, wie auch aus Reinigungsvorrichtungen z.B. aus einer Breitwaschmaschine, entstammen.

Die Reinigung der Abwässer wird zweckmässig bei 2 bis 150°C vorgenommen. Vorzugsweise erfolgt sie jedoch bei 10 bis 100°C, insbesondere bei 20 bis 70°C. Falls es erwünscht ist, kann die Reinigung der Abwässer auch unter Druck oder Vakuum erfolgen. Der pH-Wert der Abwässer kann in weiten Grenzen variieren, z.B. von 2 bis 12, wobei die quaternären Ammoniumverbindungen insbesondere diejenigen der Formel (6) sogar bis zu einem pH-Wert von 14 ohne wesentlichen Verlust der Kapazität eingesetzt werden können. pH-Korrekturen, z.B. auf einen Wert von 2 bis 9, insbesondere 3 bis 8 können jedoch, je nach der Natur des verwendeten Adsorptionsmittels, das Reinigungsverfahren erleichtern und beschleunigen.

Die Behandlung der Abwässer kann diskontinuierlich, semikontinuierlich oder kontinuierlich durchgeführt werden. Prinzipiell sind im Sinne der Erfindung folgende Ausführungsformen geeignet:

- (a) sogenanntes Rühr-Verfahren, wobei das zu reinigende Wasser in einem Gefäss oder einer Reihe von Gefässen mit dem Adsorptionsmittel verrührt und dann abgetrennt wird;
- (b) sogenanntes Fliesbett-Verfahren, in dem das Adsorptionsmittel durch die Strömung der zu reinigenden Flotte im Schwebezustand gehalten wird;
- (c) sogenanntes Festbett-Verfahren, wobei die zu reinigende Flotte durch ein filterartig angeordnetes Adsorptionsmittel geführt wird.

Falls erwünscht, kann das erfindungsgemäss zu verwendende kationische Adsorptionsmittel mit anderen Ionenaustauschern oder Adsorbentien wie z.B. Aktivkohle und/oder anderen bekannten Filtrationshilfsmitteln, wie z.B. Torf, Kieselgur oder Diatomeenerde vermischt werden. In diesem Falle wird z.B. die Aktivkohle zu dem neuen Adsorptionsmittel in Mengen von 2 bis 95 Gew.%, vorzugsweise 10 bis 70 Gew.%, berechnet auf das Gewicht des kationischen Adsorptionsmittels zugesetzt.

Als Farbstoffe, die erfindungsgemäss aus den Abwässern entfernt werden, können sowohl wasserlösliche als auch in Wasser dispergierte, anionische Farbstoffe oder optische Aufheller in Betracht kommen. Bevorzugt eignet sich das erfindungsgemässe Verfahren zur Entfernung von wasserlöslichen anionischen Farbstoffen oder optischen Aufhellern.

Bei den anionischen Farbstoffen handelt es sich um Farbstoffe, deren anionischer Charakter durch Metallkomplexbildung allein und/oder durch die Wasserlöslichkeit bewirkende saure Substituenten bedingt ist. Als derartige, die Wasserlöslichkeit bewirkende saure-Substituenten kommen Carbonsäuregruppen, Phosphorsäuregruppen, acylierte Sulfonsäureimidgruppen, wie Alkyl- oder Aryldisulfimid- bzw. Alkyl- oder Arylcarbonylsulfimidgruppen, Alkyl- oder Arylimidgruppen, Schwefelsäureester- und vor allem Sulfonsäuregruppen in Betracht.

Die anionischen Farbstoffe können den verschiedensten Farbstoffklassen angehören. Beispielsweise seien Oxazin-, Triphenylmethan-, Xanthen-, Nitro-, Acridon-, Stilben-, Perinon-, Naphthochinonimin-, Phthalocyanin-, Anthrachinon- und Azofarbstoffe genannt. Die letzteren können metallfreie, metallisierbare oder metallhaltige Mono-, Dis- und Polyazofarbstoffe, einschliesslich der Formazanfarbstoffe sein, worin das Metallatom einen 1:1- oder 1:2-Komplex, insbesondere 1:2-Chrom- oder 1:2-Kobaltkomplexe bildet, die zwei gleiche oder zwei verschiedene Moleküle Azofarbstoff komplex an ein Chrom- oder Kobaltatom gebunden enthalten. Diese Farbstoffe können im Molekül auch sogenannte reaktive Gruppierungen, welche mit dem zu färbenden Fasermaterial eine kovalente Bindung eingehen, aufweisen.

Das neue Adsorptionsmittel eignet sich nicht nur zur Entfärbung von in der Farbstoff-Fabrikation, Textil- bzw. Papier- bzw. Leder-Färberei anfallenden Restflotten, sondern leistet überdies auch gute Dienste, wenn es darum geht, Reste von anionischen optischen Aufhellern aus Wasch- und Bleichflotten zu entfernen.

Die optischen Aufheller können beliebigen Aufhellerklassen angehören. Bei den anionischen Aufhellern handelt es sich insbesondere um Stilbenverbindungen, Pyrazoline, Dibenzoxazolyl- oder Dibenzimidazolylverbindungen oder Naphthalinsäureimide, welche im Molekül mindestens eine saure Gruppe, wie Carbonsäure- oder vorzugsweise eine Sulfonsäuregruppe aufweisen und faserreaktiv sein können.

Ein weiterer Vorteil des neuen kationischen Adsorptionsmittels beruht darauf, dass es mindestens teilweise nebst den Farbstoffen auch eine Eliminierung von anionischen Tensiden und Textil- und Färbereihilfsmitteln sowie Phosphaten aus wässerigen Restflotten gestattet. Solche Hilfsmittel sind im Buch "Tenside-Textilhilfsmittel-Waschrohstoffe" von Dr. Kurt Lindner (herausgegeben von Wissenschaftlicher Verlagsgesellschaft Stuttgart 1964) näher beschrieben.

Das kationische Adsorptionsmittel kann auch dort Hilfe leisten, wo es sich um Eliminierung von anionischen, synthetischen Gerbstoffen, insbesondere Gerbstoffen, die in dem Molekül eine oder mehrere Sulfogruppen tragen, handelt. Eine nähere Beschreibung dieser Verbindungen befindet sich z.B. in "Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie", Band 11, Seiten 595 bis 598. Das kationische Adsorptionsmittel dient auch als allgemeiner Anionenaustauscher.

Durch geeignete Wahl des Adsorptionsmittels können erfindungsgemäss den Abwässern bis zu 100% der gelösten Verunreinigung entzogen werden. Es können dabei Rückhaltewirkungen bis zu 50 g Reststoff, d.h. Farbstoff, optische Aufheller, Hilfsmittel, Waschmittel, Gerbstoff pro 100 g Adsorptionsmittel erreicht werden. Vorzugsweise werden Restflotten entfärbt, deren Farbstoffkonzentration 0,01 bis 5 g/l und vor allem 0,01 bis 1 g/l beträgt.

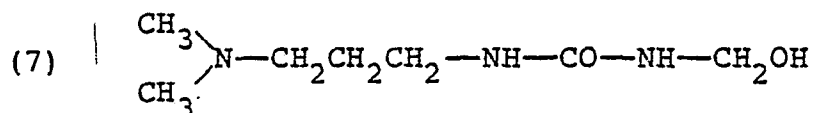
In Fällen, in denen es nicht gelingt, eine vollständige Entfärbung bzw. Entfernung von den Reststoffen durch eine einmalige Behandlung der Restflotte mit den neuen Adsorptionsmittel zu erreichen, empfiehlt es sich, den Reinigungsvorgang zu wiederholen.

Nach der Adsorption der Verunreinigungen lassen sich die beladenen Adsorptionsmittel leicht von dem gereinigten Abwasser abtrennen. Sie weisen einen hohen Feststoffgehalt auf und können deshalb ohne Trocknungsvorgang direkt verbrannt werden. Gewünschtenfalls können Säuresalze auch mit Hilfe z.B. einer verdünnten, wässrigen Natriumhydroxidlösung oder Natriumcarbonatlösung regeneriert werden.

In den folgenden Beispielen sind Prozente immer Gewichtsprozente.

Beispiel 1

51.7 g einer 40%igen, mit konz. Salzsäure auf pH 4.6 gestellten Lösung der Verbindung der Formel



werden mit 26.4 g N,N'-Dimethylolharnstoff versetzt und auf 60°C erwärmt. Zu diesem Gemisch gibt man 10 ml 15%iger Sulfaminsäure, wobei das Reaktionsgemisch erstarrt. Anschliessend erwärmt man während 1 1/2 Stunden unter Rückfluss, giesst das Reaktionsgemisch auf ein Trocknungsblech und kondensiert im Vakuumtrockenschrank bei 85-90°C weiter. Nach 15 Stunden erhält man 41.5 g eines hellgelben, glasartigen Produktes, das zerkleinert und in 2000 ml Wasser aufgenommen wird. Nach 30 Minuten Rühren bei Raumtemperatur wird über einem Tuch filtriert und das Produkt im Vakuumtrockenschrank während 16 Stunden getrocknet. Man erhält 24.0 g eines schwach gelben Pulvers mit einem Stickstoffgehalt von 25.34%.

Beispiele 2 bis 6

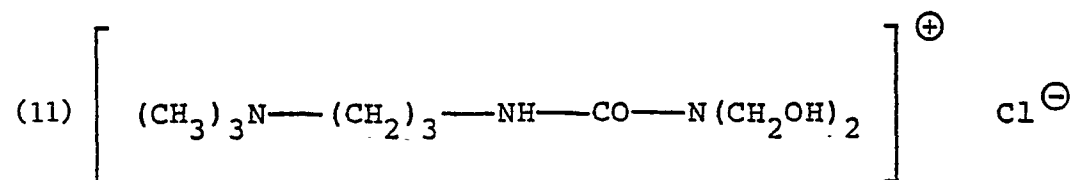
Verfährt man wie im Beispiel 1 beschrieben, verwendet jedoch anstelle der dort angegebenen Reaktionspartner jeweils die in der folgenden Tabelle 1 in den 2. und 3. Spalten aufgeführten Ausgangsstoffe in den dort angegebenen Mengen bei pH 7, so erhält man Reaktionsprodukte, die den in der 4. Spalte angegebenen gesamten Stickstoffgehalt aufweisen.

Tabelle 1

Bsp.	Aminoplast-Vorkondensat		Aminoverbindung (40%)		N-Gehalt in %
	g		g		
2	19,8	Monomethylolharnstoff	51,7	$(\text{CH}_3)_2\text{N}-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2\text{OH}$	28,9
3	67,4	Hexamethylolmelamin	51,7	do	30,5
4	26,4	N,N'-Dimethylolharnstoff	75,0	$(\text{CH}_3)_2\text{N}-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}-\text{CO}-\text{N}(\text{CH}_2\text{OH})_2$	24,6
5	19,8	Monomethylolharnstoff	75,0	do	24,7
6	67,4	Hexamethylolmelamin	75,0	do	30,5

Beispiel 7

25,5 g einer Verbindung der Formel



werden in 30 ml Wasser gelöst und mit konz. Salzsäure auf pH 4,5 gestellt. Dazu gibt man 26,4 g N,N'-Dimethylolharnstoff und erwärmt auf 60°C. Zu diesem Gemisch gibt man 10 ml 15%ige Sulfaminsäure, wobei eine glasklare dünne Suspension entsteht.

Anschliessend erwärmt man während 1 1/2 Stunden auf 80 - 85°C, giesst das Reaktionsgemisch auf ein Trocknungsblech und kondensiert im Vakuumtrockenschrank bei 85 - 90°C weiter. Nach 15 Stunden erhält man 42,8 g eines farblosen, glasartigen Produktes, das zerkleinert und in 1500 ml Wasser aufgenommen wird. Nach 30 Minuten Rühren bei Raumtemperatur wird über einem Tuch filtriert und das Produkt im Vakuumtrockenschrank während 15 Stunden bei 85 - 90°C getrocknet.

Man erhält 23.0 g eines weissen Pulvers mit einem Stickstoffgehalt von 22,9 %.

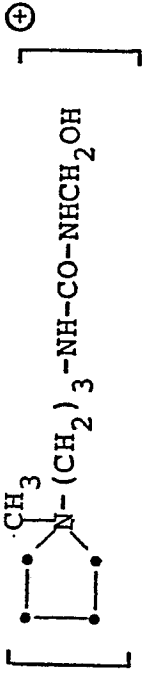
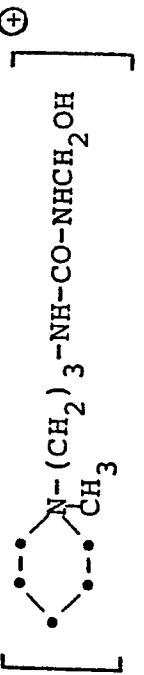
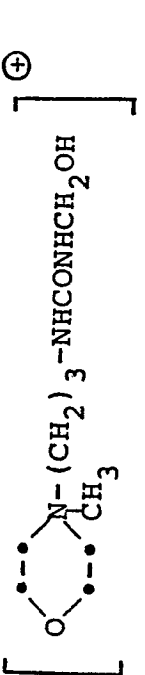
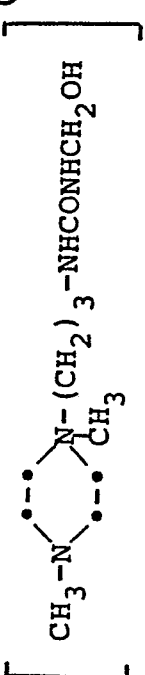
Beispiel 8

Verfährt man wie in Beispiel 7 beschrieben, verwendet jedoch anstelle der dort angegebenen Reaktionstemperatur jeweils die in der folgenden Tabelle 2 in den 2. und 3. Spalten aufgeführten Ausgangsstoffe in den dort angegebenen Mengen bei pH 7, so erhält man Reaktionsprodukte, die den in der 4. Spalte angegebenen gesamten Stickstoffgehalt aufweisen.

Tabelle 2

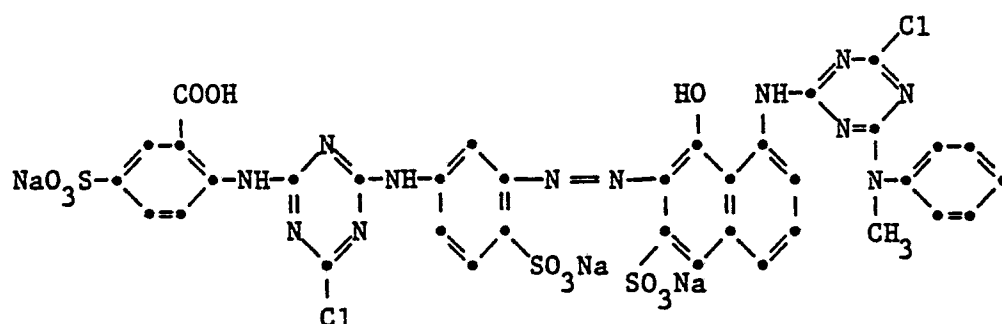
Bsp.	Aminoplast-Vorkondensat		quaternäres Ammoniumsalz		N-Ge- halt in %
	g		g		
8	53	N,N'-Dimethylolharnstoff	48	$\left[\begin{array}{c} (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}-(\text{CH}_2)_2-\text{NHCONHCH}_2\text{OH} \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]^{\oplus} \text{Cl}^{\ominus}$	24,5
9	86,5	do	80	$\left[\begin{array}{c} (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}-(\text{CH}_2)_3-\text{NHCONHCH}_2\text{OH} \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]^{\oplus} \text{Cl}^{\ominus}$	23,6
10	26,4	do	22,3	$\left[(\text{CH}_3)_3\text{N}-(\text{CH}_2)_3-\text{NHCONHCH}_2\text{OH} \right]^{\oplus} \text{Cl}^{\ominus}$	22,9
11	47,4	N,N'-Dimethylolharnstoff-Di- methylläther	18,2	do	25,7
12	43,6	N,N'-Dimethylolthioharnstoff	18,2	do	30,6
13	41,8	N,N'-Dimethylol-5-oxapropylen- harnstoffdimethylläther	18,2	do	21,2
14	26,4	N,N'-Dimethylolharnstoff	29,9	$\left[\begin{array}{c} \text{HOCH}_2\text{NH-COCH}_2-\text{N}-(\text{CH}_2)_3-\text{NH} \\ \text{CH}_3 \quad \text{CONHCH}_2\text{OH} \end{array} \right]^{\oplus} \text{Cl}^{\ominus}$	23,8

Tabelle 2 (Fortsetzung)

Bsp.	Aminoplast-Vorkondensat		quaternäres Ammoniumsalz		N-Gehalt in %
	g		g		
15	26,4	N,N'-Dimethylol-harnstoff	25,2	 Cl^-	24,7
16	26,4	do	26,8	 Cl^-	24,3
17	26,4	do	26,8	 Cl^-	23,1
18	26,4	do	28,2	 Cl^-	24,0

Beispiele 19 bis 36

In einem Dreihalskolben mit Magnetührer, Kühler und Thermometer werden 500 ml einer auf pH-Wert 7 gestellten 0.1%igen Lösung eines Farbstoffes der Formel



bei 50°C mit jeweils 500 mg der gemäss den Beispielen 1 bis 18 hergestellten Anionenaustauscher in Pulverform versetzt. Bei jedem Versuch wird nach einer Adsorptionsdauer von x Minuten die Aufschlammung über ein Faltenfilter filtriert und die in der Tabelle 3 angegebene prozentuale Entfärbung des Filtrates ermittelt.

Tabelle 3

Beispiel	Adsorbens hergestellt gemäss Beispiel	Adsorptionsdauer in Minuten	% Entfärbung
19	1	45	50
20	2	10	24
21	3	120	35
22	4	5	50
23	5	60	60
24	6	60	20
25	7	10	90

Tabelle 3 (Fortsetzung)

Beispiel	Adsorbens hergestellt gemäss Beispiel	Adsorptionsdauer in Minuten	% Entfärbung
26	8	120	62
27	9	120	70
28	10	120	87
29	11	120	72
30	12	120	20
31	13	120	23
32	14	120	28
33	15	120	79
34	16	120	70
35	17	120	85
36	18	120	67

PATENTANSPRUECHE (für alle benannten Länder ausser Oesterreich)

1. Kationisches Adsorptionsmittel, dadurch gekennzeichnet, dass es durch Umsetzung einer

(a) Aminoverbindung, die mindestens eine Aminogruppe und mindestens eine gegebenenfalls methylolierte Carbamid- oder Thiocarbamidgruppe aufweist, oder deren Salz mit einem

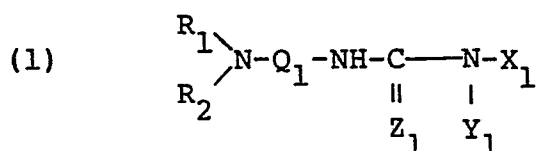
(b) aminogruppenfreien Aminoplast-Vorkondensat erhältlich ist.

2. Adsorptionsmittel |gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die methylolierte Komponente (a) in unverätherter oder verätherter Form vorliegt. |

3. Adsorptionsmittel gemäss einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponenten (a) und (b) zusammen mindestens zwei gegebenenfalls verätherte N-Methylolgruppen aufweisen.

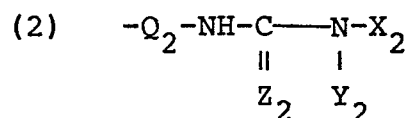
4. Adsorptionsmittel gemäss einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente (a) ein entsprechendes quaternäres Ammoniumsalz ist.

5. Adsorptionsmittel gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente (a) eine Aminoverbindung der Formel



- 23 -

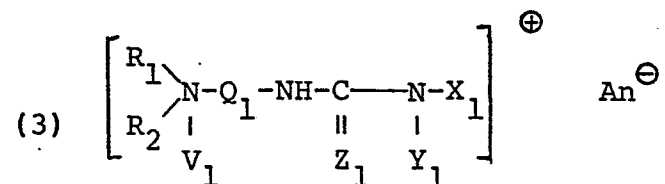
oder deren Salz ist, worin R_1 und R_2 unabhängig voneinander gegebenenfalls durch Halogen, Hydroxyl, Niederalkoxy oder Cyano substituiertes Niederalkyl, Cycloalkyl, Benzyl oder die Gruppe der Formel



oder

R_1 und R_2 zusammen mit dem sie verbindenden Stickstoffatom einen fünf- oder sechsgliedrigen heterocyclischen Rest, Q_1 und Q_2 unabhängig voneinander Alkylen mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen und Q_2 auch Methylen, X_1 und X_2 unabhängig voneinander Wasserstoff oder $-CH_2OT_1$, Y_1 und Y_2 unabhängig voneinander Wasserstoff, Niederalkyl oder $-CH_2OT_2$, Z_1 und Z_2 unabhängig voneinander Sauerstoff oder Schwefel und T_1 und T_2 unabhängig voneinander Wasserstoff oder Niederalkyl bedeuten.

6. Adsorptionsmittel gemäss Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente (a) ein quaternäres Ammoniumsalz der Formel



ist, worin

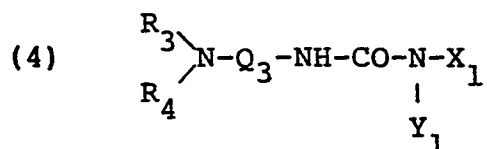
V_1 Wasserstoff, gegebenenfalls durch Hydroxyl, Halogen, Cyano, Carbamoyl oder Niederalkoxy substituiertes Niederalkyl oder Benzyl, oder

R_1 , R_2 und V_1 zusammen mit dem sie verbindenden Stickstoff

einen gegebenenfalls durch Niederalkyl substituierten Pyridinring, und

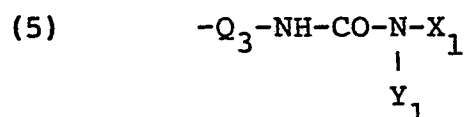
An[⊖] das Anion einer organischen oder anorganischen Säure bedeuten und R₁, R₂, Q₁, Z₁, Y₁ und X₁ die im Anspruch 5 angegebene Bedeutung haben.

7. Adsorptionsmittel gemäss Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente (a) eine Aminoverbindung der Formel



oder deren Salz ist, worin

R₃ und R₄ unabhängig voneinander Niederalkyl, Benzyl oder die Gruppe der Formel



oder R₃ und R₄ zusammen mit dem sie verbindenden Stickstoffatom einen fünf- oder sechsgliedrigen heterocyclischen Rest und

Q₃ C₂-C₃-Alkylen bedeuten und

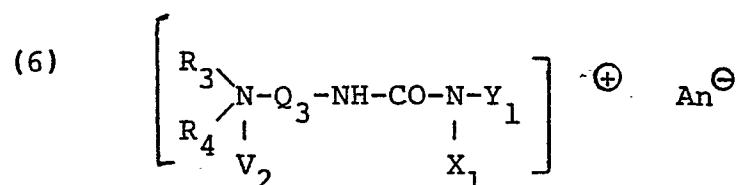
X₁ und Y₁ die in Anspruch 5 angegebene Bedeutung haben.

8. Adsorptionsmittel gemäss Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente (a) eine Aminoverbindung der Formel (4) oder deren Salz ist, worin R₃ und R₄ Niederalkyl oder Benzyl bedeuten.

9. Adsorptionsmittel gemäss Anspruch 8, dadurch ge-

kennzeichnet, dass die Komponente (a) eine Aminoverbindung der Formel (4) oder deren Salz ist, worin R_3 und R_4 Niederalkyl, Y_1 Wasserstoff oder $-CH_2OH$ und X_1 $-CH_2OH$ bedeuten.

10. Adsorptionsmittel gemäss Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente (a) ein quaternäres Ammoniumsalz der Formel



ist, worin R_3 , R_4 und V_2 je Niederalkyl bedeuten, Q_3 , X_1 und Y_1 die im Anspruch 7 und An^{\ominus} die im Anspruch 6 angegebene Bedeutung haben.

11. Adsorptionsmittel gemäss einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass als Komponente (b) methylierte Harnstoffe oder Amino-1,3,5-triazine, die gegebenenfalls veräthert sind, verwendet werden.

12. Adsorptionsmittel gemäss Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass als Komponente (b) N-Methylol-Harnstoffe oder N-Methylolmelamine und vorzugsweise Methylolharnstoff, Dimethylolharnstoff oder Tris- bis Hexamethylolmelamin verwendet werden.

13. Verfahren zur Herstellung eines kationischen Adsorptionsmittels, dadurch gekennzeichnet, dass man

(a) eine Aminoverbindung, die mindestens eine Aminogruppe und mindestens eine gegebenenfalls methylierte Carbamid- oder Thiocarbamidgruppe aufweist, oder deren Salz mit einem

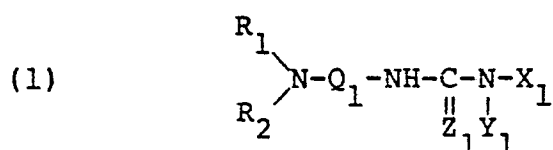
(b) aminogruppenfreien Aminoplast-Vorkondensat oder dessen Bildungsgemisch umgesetzt.

14. Verfahren gemäss Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung in Gegenwart eines Katalysators, vorzugsweise Sulfaminsäure, durchgeführt wird.

15. Verwendung der kationischen Adsorptionsmittel, wie sie in den Ansprüchen 1 bis 12 definiert sind, zur Entfernung von anionischen Stoffen aus wässrigen Lösungen.

Patentansprüche (für Oesterreich)

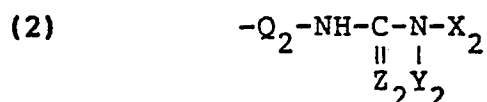
1. Verfahren zur Herstellung eines kationischen Absorptionsmittels, dadurch gekennzeichnet, dass man eine
 - (a) Aminoverbindung, die mindestens eine Aminogruppe und mindestens eine gegebenenfalls methylierte Carbamid- oder Thiocarbamidgruppe aufweist, oder deren Salz mit einem
 - (b) aminogruppenfreien Aminoplast-Vorkondensat oder dessen Bildungsgemisch umsetzt.
2. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die methylierte Umsetzungs-Komponente (a) in unverätherter oder verätherter Form verwendet wird.
3. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzungs-Komponenten(a) und (b) zusammen mindestens zwei gegebenenfalls verätherte N-Methylolgruppen aufweisen.
4. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass als Umsetzungs-Komponente (a) ein entsprechendes quaternäres Ammoniumsalz verwendet wird.
5. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Umsetzungs-Komponente (a) eine Aminoverbindung der Formel



- 28 -

oder deren Salz verwendet wird, worin

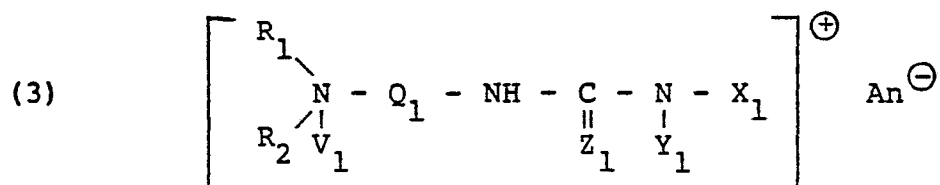
R_1 und R_2 unabhängig voneinander gegebenenfalls durch Halogen, Hydroxyl, Niederalkoxy oder Cyano substituiertes Niederalkyl, Cycloalkyl, Benzyl oder die Gruppe der Formel



oder

R_1 und R_2 zusammen mit dem sie verbindenden Stickstoffatom einen fünf- oder sechsgliedrigen heterocyclischen Rest,
 Q_1 und Q_2 unabhängig voneinander Alkylen mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen und Q_2 auch Methylen,
 X_1 und X_2 unabhängig voneinander Wasserstoff oder $-CH_2OT_1$,
 Y_1 und Y_2 unabhängig voneinander Wasserstoff, Niederalkyl oder $-CH_2OT_2$,
 Z_1 und Z_2 unabhängig voneinander Sauerstoff oder Schwefel und
 T_1 und T_2 unabhängig voneinander Wasserstoff oder Niederalkyl bedeuten.

6. Verfahren gemäss Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass als Umsetzungs-Komponente (a) ein quaternäres Ammoniumsalz der Formel



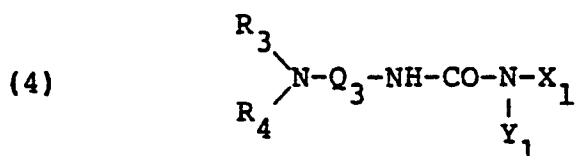
verwendet wird, worin

V_1 Wasserstoff, gegebenenfalls durch Hydroxyl, Halogen, Cyano, Carbamoyl oder Niederalkoxy substituiertes Niederalkyl oder Benzyl, oder

R_1 , R_2 und V_1 zusammen mit dem sie verbindenden Stickstoff einen gegebenenfalls durch Niederalkyl substituierten Pyridinring und

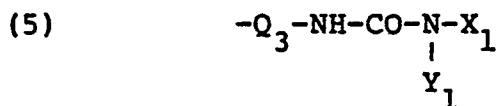
An^{\ominus} das Anion einer organischen oder anorganischen Säure bedeuten und R_1 , R_2 , Q_1 , Z_1 , Y_1 und X_1 die im Anspruch 5 angegebene Bedeutung haben.

7. Verfahren gemäss Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass als Umsetzungs-Komponente (a) eine Aminoverbindung der Formel



oder deren Salz verwendet wird, worin

R_3 und R_4 unabhängig voneinander Niederalkyl, Benzyl oder die Gruppe der Formel



oder R_3 und R_4 zusammen mit dem sie verbindenden Stickstoffatom einen fünf- oder sechsgliedrigen heterocyclischen Rest und

Q_3 C_2 - C_3 -Alkylen bedeuten und

X_1 und Y_1 die in Anspruch 5 angegebene Bedeutung haben.

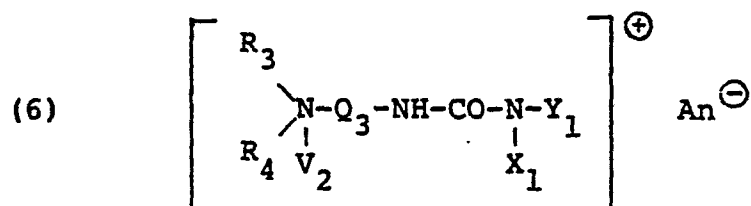
8. Verfahren gemäss Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass als Umsetzungs-Komponente (a) eine Aminoverbindung der Formel (4) oder deren Salz verwendet wird, worin R_3 und R_4 Niederalkyl oder Benzyl bedeuten.

9. Verfahren gemäss Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass als Umsetzungs-Komponente (a) eine Aminoverbindung der Formel (4) oder deren Salz verwendet wird, worin R_3 und R_4 Niederalkyl,

- 30 -

Y_1 Wasserstoff oder $-CH_2OH$ und X_1 $-CH_2OH$ bedeuten.

10. Verfahren gemäss Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass als Umsetzungs-Komponente (a) ein quaternäres Ammoniumsalz der Formel



verwendet wird, worin

R_3 , R_4 und V_2 je Niederalkyl bedeuten, Q_3 , X_1 und Y_1 die im Anspruch 7 und An^{\ominus} die im Anspruch 6 angegebene Bedeutung haben.

11. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass als Umsetzungs-Komponente (b) methylierte Harnstoffe oder Amino-1,3,5-triazine, die gegebenenfalls veräthert sind, verwendet werden, und von diesen vorzugsweise N-Methylol-Harnstoffe oder N-Methylolmelamine und insbesondere Methylolharnstoff, Dimethylolharnstoff oder Tris-bis-Hexamethylolmelamin gewählt werden.

12. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung in Gegenwart eines Katalysators, vorzugsweise Sulfaminsäure durchgeführt wird.